

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-349132

(43)Date of publication of application : 09.12.2004

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/38

H01M 4/40

H01M 4/58

(21)Application number : 2003-145312

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 22.05.2003

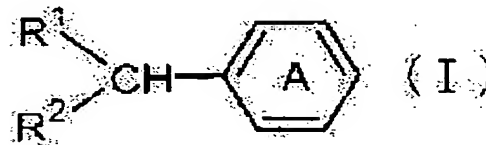
(72)Inventor : TAKEHARA MASAHIRO  
SHIMA KUNIHISA

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-energy-density nonaqueous electrolyte secondary battery having high charge-discharge efficiency, and excellent in a capacity maintenance characteristic, a battery characteristic in a broad temperature range, and safety; and to provide an electrolyte used for it.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte is prepared by dissolving a lithium salt in a nonaqueous solvent. The nonaqueous solvent contains an aromatic compound expressed by formula I. R1 and R2 each independently represent an alkyl group that may have a substituted group, or R1 and R2 form a hydrocarbon ring that may have a substituted group by being bonded to each other. The ring A may have an electron-absorbing substituted group at a carbon atom located at a para-position of a carbon atom bonded to R1R2CH-, and may have substituted groups at the carbon atoms located at other positions.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.12.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

 CLAIMS
 

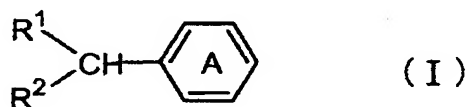
---

[Claim(s)]

[Claim 1]

The nonaqueous electrolyte which lithium salt is the nonaqueous electrolyte which it comes to dissolve in a non-aqueous solvent, and is characterized by a non-aqueous solvent containing the aromatic compound expressed with the following (I) type.

[Formula 1]

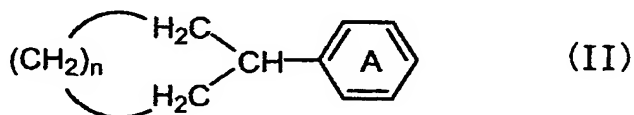


(R1 and R2 form among a formula the hydrocarbon ring which the alkyl group which may have the substituent independently may be expressed, or R1 and R2 may join together mutually, and may have the substituent, respectively.) Ring A has the substituent of electronic attraction nature in the carbon atom located in the para position of the carbon atom which R1R2CH- combines, and may have the substituent also in the carbon atom of other locations.

[Claim 2]

The nonaqueous electrolyte according to claim 1 characterized by an aromatic compound being what expressed with the following (II) type.

[Formula 2]



(Among a formula, Ring A is synonymous with the above and n expresses the integer of 1-10.) However, the substituent may combine with the cycloalkane ring.

[Claim 3]

The nonaqueous electrolyte according to claim 1 or 2 characterized by an aromatic compound being what may have the substituent chosen from the hydrocarbon group which has the substituent of the electronic attraction nature chosen from the hydrocarbon group which has a halogen atom and a halogen atom, or an oxygen atom in the para position of Ring A, and may have the halogen atom and the halogen atom, or the oxygen atom in the location of others of Ring A.

[Claim 4]

An aromatic compound to the para position of Ring A A chlorine atom, a fluorine atom, a methoxycarbonyl group, An ethoxycarbonyl radical, an acetyloxy radical, a propionyloxy radical, A methoxycarbonyloxy radical, an ethoxycarbonyloxy radical, a fluoro methyl group, It has the substituent chosen from the group which consists of a beta-fluoro ethyl group and a trifluoromethyl radical. In the location of others of Ring A, and a chlorine atom, a fluorine atom, a methyl group, an ethyl group, A methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl radical, an acetyloxy radical, A propionyloxy radical, a methoxycarbonyloxy radical, an ethoxycarbonyloxy radical, A nonaqueous electrolyte given in any 1 term of claims 1-3 characterized by being what may have the substituent chosen from the group which consists of a methoxy group, an ethoxy radical, a beta-fluoro ethyl group, and a trifluoromethyl radical.

[Claim 5]

A nonaqueous electrolyte given in any 1 term of claims 1-4 to which a non-aqueous solvent is characterized by containing an aromatic compound 0.1 to 10% of the weight.

[Claim 6]

More than 70 capacity % of a non-aqueous solvent A lactone compound with 3-9 total carbon, annular carbonate with 3-9 total carbon, It is the solvent chosen from the group which consists of chain-like carboxylate with the chain-like ether with chain-like carbonate with 3-9 total carbon, and 3-9 total carbon, and 3-9 total carbon. And a nonaqueous electrolyte given in any 1 term of claims 1-5 characterized by being the solvent chosen from the group which more than 20 capacity % of a non-aqueous solvent becomes from a lactone compound with 3-9 total carbon, and annular carbonate with 3-9 total carbon.

[Claim 7]

The nonaqueous electrolyte according to claim 6 characterized by being what chosen from the group as which a lactone compound is chosen as from the group which consists of gamma-butyrolactone, a gamma-valerolactone, and a delta-valerolactone, and it is chosen out of the group which annular carbonate becomes from ethylene carbonate, propylene carbonate, and butylene carbonate and, which chain-like carbonate becomes from dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and ethyl methyl carbonate.

[Claim 8]

A nonaqueous electrolyte given in any 1 term of claims 1-7 characterized by containing the compound chosen from the group which a non-aqueous solvent becomes from partial saturation annular carbonate, alkenyl radical content saturation annular carbonate, aryl group content saturation annular carbonate, an annular aprotic solvent, an annular sultone, and an annular carboxylic anhydride.

[Claim 9]

A nonaqueous electrolyte given in any 1 term of claims 1-8 characterized by 5-100-mol% of the lithium salt in the electrolytic solution being the compound chosen from the group which consists of LiBF<sub>4</sub> and LiPF<sub>6</sub>.

[Claim 10]

The rechargeable battery using a nonaqueous electrolyte nonaqueous electrolyte with which a nonaqueous electrolyte is characterized by being a nonaqueous electrolyte given in any 1 term of claims 1-9 in the nonaqueous rechargeable battery equipped with the nonaqueous electrolyte which comes to dissolve the positive electrode containing occlusion and the ingredient which can be emitted, and lithium salt in a non-aqueous solvent in the negative electrode which contains occlusion and the ingredient which can be emitted for a metal lithium, a lithium alloy, or a lithium, and a lithium.

[Claim 11]

The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 10 characterized by being that in which a negative electrode contains the carbon material whose d value of the lattice plane (002) side in an X diffraction is 0.335-0.34nm.

[Claim 12]

A negative electrode

1) the compound of the element chosen from the group which consists of Si, Sn, germanium, and aluminum -- or

2) The compound and carbon material of an element which are chosen from the group which consists of Si, Sn, germanium, and aluminum

\*\*\*\*\*

The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 10 or 11 characterized by containing.

[Claim 13]

A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in any 1 term of claims 10-12 characterized by being that in which a positive electrode contains the lithium transition-metals system multiple oxide chosen from a lithium cobalt system multiple oxide, a lithium nickel system multiple oxide, and a lithium manganese system multiple oxide.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the lithium secondary battery which used a nonaqueous electrolyte and it. In detail, it is related with the lithium secondary battery of the high energy consistency excellent in safety with which the function to stop progress of overcharge was given, and the nonaqueous electrolyte which gives it, without reducing a cell property.

[0002]

[Description of the Prior Art]

development of the lithium secondary battery which has a high energy density with lightweight-izing of an electric product in recent years, and a miniaturization -- before -- furthermore, it is wished and the improvement of a cell property is also demanded with amplification of Field of application of a lithium secondary battery.

The electrolytic solution which dissolved lithium salt in the nonaqueous solvent which makes a carbonate, carboxylate, the ether, lactone, etc. a subject, for example as a nonaqueous electrolyte for lithium secondary batteries which is a typical nonaqueous electrolyte rechargeable battery is used. These nonaqueous solvents have a high dielectric constant, and since oxidation potential is high, they are solvents which were excellent on cell properties, such as excelling also in the stability at the time of a cell activity.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, since the activity on an electrical potential difference high for the high stability of a nonaqueous solvent is possible for the electrolytic solution using these nonaqueous solvents, the so-called overcharge phenomenon which becomes an electrical potential difference more than a predetermined upper limit electrical potential difference at the time of charge tends to become reverse with a problem. Since it will also cause phenomena, such as ignition and a burst, not only deformation and generation of heat of a cell but in being excessive if it is overcharged, it is important to raise the safety of the rechargeable battery at the time of overcharge.

[0004]

Although lithium transition-metals multiple oxides which have the layer structure, such as a cobalt acid lithium and a nickel acid lithium, are especially used as positive active material of a lithium secondary battery since the capacity per weight is large Since these compounds will almost be \*\*\*\*ed by the lithium ion in a overcharge condition, and it becomes instability, and it may react rapidly with the electrolytic solution, and it may generate heat or a lithium metal may be deposited on a negative electrode, the safety at the time of overcharge is dramatically important.

[0005]

As an attempt which raises the safety at the time of overcharge, the compound which has the oxidation potential beyond the upper limit electrical-potential-difference value of a cell is added as a overcharge inhibitor in the electrolytic solution, and the approach of intercepting a current at the time of overcharge is learned. If the compound which causes a reaction remarkably is

used only on the electrical potential difference which a reaction will advance also at the time of the usual cell actuation, and will accelerate degradation of a cell, and will far exceed the upper limit electrical potential difference of a cell if the compound in which reactivity high as a overcharge inhibitor at under the upper limit electrical-potential-difference value of a cell is shown is used, since the overcharge prevention effectiveness is not discovered, it is important to choose the compound which reacts on a suitable electrical potential difference.

[0006]

Generally, it is known that an aromatic compound has many compounds which carry out a polymerization by oxidation reaction. If polycyclic aromatic compounds, such as a biphenyl, and the aromatic compound permuted by the alkyl group which has the 3rd class carbon atoms, such as a cycloalkyl radical, are added in the electrolytic solution especially When it changes into a overcharge condition, before it carries out an oxidation polymerization, and these compounds form the coat of high resistance in an active material front face, and control a overcharge current and a cell results in a dangerous condition as the result, it is known that progress of overcharge can be prevented (for example, patent reference 1 and 2 and nonpatent literature 1 reference).

[0007]

However, these compounds have the problem of reducing the engine performance of a cell in order for small [ every ] oxidation reaction to advance and to form the coat of high resistance in the front face of an active material also in the time of the usual charge and discharge and elevated-temperature preservation etc., and to raise the oxidation resistance in the time of the usual charge and discharge and elevated-temperature preservation etc. was desired.

[0008]

[Patent reference 1]

JP,9-106835,A

[Patent reference 2]

JP,2001-15155,A

[Nonpatent literature 1]

S. Tobishima et.al. Electrochemistry 2002 70 volumes p.875

[0009]

[Means for Solving the Problem]

The aromatic compound which has the alkyl group in which this invention person etc. has the 3rd class carbon atom A polymerization is carried out between the carbon atom which the 3rd class carbon atom combines on a ring, and its contiguity carbon atom (it is the carbon atom of the ortho position to the joint location of the 3rd class carbon atom), further — the next carbon atom (it is the carbon atom of the meta position to the joint location of the 3rd class carbon atom) — a compound — a degree — participating in a polymerization — Therefore, it found out that reaction potential could be controlled by introducing the substituent of electronic attraction nature into the furthest carbon atom (it being the carbon atom of the para position to the joint location of the 3rd class carbon atom) from the joint location of the 3rd class carbon atom on a ring, without reducing the polymerization nature not much.

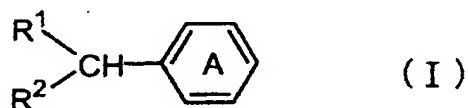
[0010]

This invention was attained based on such knowledge, and the summary is a nonaqueous electrolyte which comes to dissolve lithium salt in a non-aqueous solvent, and it consists in the nonaqueous electrolyte to which a non-aqueous solvent is characterized by containing the aromatic compound expressed with the following (I) type.

[0011]

[Formula 3]





[0012]

(R1 and R2 form among a formula the hydrocarbon ring which the alkyl group which may have the substituent independently may be expressed, or R1 and R2 may join together mutually, and may have the substituent, respectively.) Ring A has the substituent of electronic attraction nature in the carbon atom located in the para position of the carbon atom which R1R2CH- combines, and may have the substituent also in the carbon atom of other locations.

[0013]

Moreover, other summaries of this invention consist in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by being that in which a nonaqueous electrolyte contains the compound expressed with the (I) type in the lithium secondary battery equipped with the nonaqueous electrolyte which comes to dissolve the positive electrode containing occlusion and the ingredient which can be emitted, and lithium salt in a non-aqueous solvent in the negative electrode which contains occlusion and the ingredient which can be emitted for a metal lithium, a lithium alloy, or a lithium, and a lithium.

[0014]

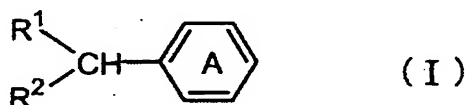
[Embodiment of the Invention]

Hereafter, it explains to a detail per gestalt of operation of this invention.

Lithium salt is dissolved in the non-aqueous solvent in which the nonaqueous electrolyte concerning this invention contains the compound expressed with the following (I) type.

[0015]

[Formula 4]



[0016]

(R1 and R2 form among a formula the hydrocarbon ring which the alkyl group which may have the substituent independently may be expressed, or R1 and R2 may join together mutually, and may have the substituent, respectively.) Ring A has the substituent of electronic attraction nature in the carbon atom located in the para position of the carbon atom which R1R2CH- combines, and may have the substituent also in the carbon atom of other locations.

[0017]

As a non-aqueous solvent, annular carbonate and chain-like carbonate, a lactone compound (annular carboxylate), chain-like carboxylate, cyclic ether, the chain-like ether, a sulfur-containing organic solvent, etc. are mentioned.

These solvents may be used independently, or two or more kinds may be mixed and they may be used.

In these, the solvent with which the number of total carbon is chosen from the annular carbonate and lactone compound, the chain-like carbonate, the chain-like carboxylate, and the chain-like ether of 3-9, respectively is desirable, and it is desirable to include the solvent with which especially the number of total carbon is chosen from the annular carbonate and chain-like

carbonate of 3-9, respectively more than a kind, respectively.

[0018]

The following is mentioned as an example of the annular carbonate whose numbers of total carbon are 3-9, respectively, a lactone compound, chain-like carbonate, chain-like carboxylate, and the chain-like ether.

3-9 have the annular number of total carbon -- carbonate:ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, vinyl ethylene carbonate, etc. are mentioned. In these, ethylene carbonate or propylene carbonate is more desirable.

[0019]

the number of total carbon -- lactone compound [ of 3-9 ]: -- gamma-butyrolactone, gamma-valerolactone, delta-valerolactone, etc. can be mentioned and gamma-butyrolactone is more desirable in these.

the number of total carbon -- chain-like carbonate [ of 3-9 ]: -- dimethyl carbonate and diethyl carbonate -- G n-propyl carbonate, diisopropyl carbonate, n-propyl isopropyl carbonate, Di-n-butyl carbonate, diisobutyl carbonate, G t-butyl carbonate, n-butyl isobutyl carbonate, n-butyl-t-butyl carbonate, Isobutyl-t-butyl carbonate, ethyl methyl carbonate, Methyl-n-propyl carbonate, n-butyl methyl carbonate, Isobutyl methyl carbonate, t-butyl methyl carbonate, ethyl-n-propyl carbonate, n-butyl ethyl carbonate, isobutyl ethyl carbonate, t-butyl ethyl carbonate, n-butyl-n-propyl carbonate, isobutyl-n-propyl carbonate, t-butyl-n-propyl carbonate, n-butyl isopropyl carbonate, isobutyl isopropyl carbonate, t-butyl isopropyl carbonate, etc. can be mentioned. In these, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, or ethyl methyl carbonate is more desirable.

[0020]

Chain-like carboxylate with 3-9 total carbon: Methyl acetate, ethyl acetate, n propyl acetate, acetic-acid-isopropyl, n-butyl acetate, isobutyl acetate, acetic-acid-t-butyl, methyl propionate, ethyl propionate, propionic-acid-n-propyl, propionic-acid-isopropyl, propionic-acid-n-butyl, propionic-acid isobutyl, and propionic-acid-t-butyl can be mentioned. In these, ethyl acetate, methyl propionate, or ethyl propionate is more desirable.

[0021]

The chain-like ether with 3-6 total carbon: Dimethoxymethane, dimethoxyethane, diethoxy methane, diethoxy ethane, ethoxy methoxy methane, ethoxy methoxyethane, etc. can be mentioned. In these, dimethoxyethane or diethoxy ethane is more desirable.

These solvents are used so that 50 - 95% of the weight of a non-aqueous solvent may be occupied preferably.

[0022]

In this invention more than 70 capacity % of a non-aqueous solvent A lactone compound with 3-9 total carbon, Chain-like carbonate with annular carbonate with 3-9 total carbon, and 3-9 total carbon, It is the solvent chosen from the group which consists of chain-like carboxylate with the chain-like ether with 3-9 total carbon, and 3-9 total carbon. And it is desirable that it is the solvent chosen from the group which more than 20 capacity % of a non-aqueous solvent becomes from a lactone compound with 3-9 total carbon and annular carbonate with 3-9 total carbon.

[0023]

Lithium salt is used as a solute of the nonaqueous electrolyte concerning this invention. The thing of arbitration will be used if lithium salt can be used as an electrolyte. For example, the following is mentioned.

(1) -- inorganic lithium salt: -- LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, and LiAlF<sub>4</sub> etc. -- fault halogen acid salt of an inorganic fluoride salt, LiClO<sub>4</sub> and LiBrO<sub>4</sub>, and LiIO<sub>4</sub> grade.

Organic lithium salt : (2) Perfluoroalkyl sulfonic-acid imide salts, such as an organic sulfonate of LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> grade, and LiN (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>) (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>), The perfluoroalkyl sulfonic-acid methide salt of LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> grade, LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, LiPF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, LiBF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiBF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>), Fluorine-containing organic lithium salt, such as an inorganic fluoride salt which permuted some fluorine atoms, such as LiBF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> and LiBF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>), by the perfluoroalkyl radical, is mentioned.

[0024]

These lithium salt may be used independently or may use two or more sorts together. LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiN (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>) (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>), LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, or LiBF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> are more desirable in these.

It is desirable more than 5mol% of the lithium salt in the electrolytic solution and to contain preferably the compound chosen from the group which consists of LiBF<sub>4</sub> and LiPF<sub>6</sub> especially at a rate beyond 30mol%. The whole quantity of lithium salt of one of the most desirable electrolytes is these compounds. When the compound chosen from the group which consists of LiBF<sub>4</sub> and LiPF<sub>6</sub> as lithium salt is used, electrochemical stability is high, and it becomes the outstanding electrolytic solution in which high conductivity is shown in a large temperature requirement.

[0025]

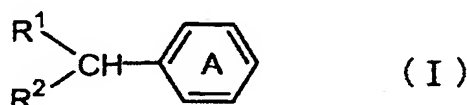
As for the concentration of the lithium salt in a nonaqueous electrolyte, it is desirable that they are 0.5 mols [ l. ] /or more and three mols/l. or less. If concentration is too low, the conductivity of the electrolytic solution will serve as imperfection by low density. Conversely, since conductivity falls since it is viscosity lifting and lithium salt becomes easy to deposit at low temperature when concentration is too high, there is an inclination for the engine performance of a cell to fall. 0.6 mols /or more of concentration of desirable lithium salt are [ l. ] 0.7 mols/l. or more especially preferably, and an upper limit is 1.5 mols/l. or less desirable especially preferably [ mols //l. / or less / two ].

[0026]

The nonaqueous electrolyte concerning this invention is characterized by containing the aromatic compound expressed with the following (I) type in a non-aqueous solvent.

[0027]

[Formula 5]



[0028]

(R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> form among a formula the hydrocarbon ring which the alkyl group which may have the substituent independently may be expressed, or R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> may join together mutually, and may have the substituent, respectively.) Ring A has the substituent of electronic attraction nature in the carbon atom located in the para position of the carbon atom which R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>CH- combines, and may have the substituent also in the carbon atom of other locations.

[0029]

As a substituent of the electronic attraction nature combined with the carbon atom of the para position, the aromatic compound which has this should not just react substantially in the usual cell operating potential field. A desirable substituent is a hydrocarbon group which has halogen atoms, such as a fluorine atom and a chlorine atom, these halogen atoms, or an oxygen atom. As such a hydrocarbon group, a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl radical, An n-propoxy carbonyl group, an i-propoxy carbonyl group, n-butoxycarbonyl radical, Chain-like alkoxy carbonyl groups, such as i-butoxycarbonyl radical and a t-butoxycarbonyl group; An acetyloxy radical, A propionyloxy radical, a butyryloxy radical, an isobutyryloxy radical, Chain-like acyloxy radicals, such as a valeryloxy radical, an iso valeryloxy radical, and a pivaloyloxy radical; A methoxycarbonyloxy radical, An ethoxycarbonyloxy radical, n-propoxycarbonyloxy radical, i-propoxycarbonyloxy radical, n-butoxycarbonyloxy radical, Chain-like alkoxy carbonyloxy group, such as i-butoxycarbonyloxy radical and t-butoxycarbonyloxy radical; A fluoro methyl group, The thing of the carbon numbers 1-6, such as chain-like fluoro alkyl groups, such as a

trifluoromethyl radical, alpha-fluoro ethyl group, beta-fluoro ethyl group, a trifluoroethyl radical, and a pentafluoro ethyl group, is mentioned.

[0030]

Also in these, a fluorine atom, a chlorine atom, a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl radical, an acetyloxy radical, a propionyloxy radical, a methoxycarbonyloxy radical, an ethoxycarbonyloxy radical, beta-fluoro ethyl group, or a trifluoroethyl radical is more desirable. In addition, although Ring A has that desirable by which only the carbon atom of the para position has the above-mentioned substituent, and did not permute other carbon atoms, unless the object of this invention is spoiled, you may have the substituent also in carbon atoms other than the para position. That what is necessary is just that to which an aromatic compound does not react substantially in the usual cell operating potential field as such a substituent. For example, halogen atoms, such as a fluorine atom and a chlorine atom, and a methyl group, an ethyl group, Chain-like alkyl groups, such as n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, and t-butyl; A methoxycarbonyl group, An ethoxycarbonyl radical, an n-propoxy carbonyl group, an i-propoxy carbonyl group, Chain-like alkoxy carbonyl groups, such as n-butoxycarbonyl radical, i-butoxycarbonyl radical, and a t-butoxycarbonyl group; An acetyloxy radical, A propionyloxy radical, a butyryloxy radical, an isobutyryloxy radical, Chain-like acyloxy radicals, such as a valeryloxy radical, an iso valeryloxy radical, and a pivaloyloxy radical; A methoxycarbonyloxy radical, An ethoxycarbonyloxy radical, n-propoxycarbonyloxy radical, i-propoxycarbonyloxy radical, n-butoxycarbonyloxy radical, Chain-like alkoxy carbonyloxy group, such as i-butoxycarbonyloxy radical and t-butoxycarbonyloxy radical; A methoxy group, An ethoxy radical, n-propoxy group, i-propoxy group, an n-butoxy radical, Chain-like alkoxy groups, such as an i-butoxy radical and a t-butoxy radical; A fluoro methyl group, The hydrocarbon group of the carbon numbers 1-6 which may have a halogen atom or oxygen atoms, such as a trifluoromethyl radical, alpha-fluoro ethyl group, beta-fluoro ethyl group, a trifluoroethyl radical, and a pentafluoro ethyl group, is mentioned. [ , such as a chain-like fluoro alkyl group, ]

[0031]

Also in these, a fluorine atom, a chlorine atom, a methyl group, an ethyl group, a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl radical, an acetyloxy radical, a propionyloxy radical, a methoxycarbonyloxy radical, an ethoxycarbonyloxy radical, a methoxy group, an ethoxy radical, beta-fluoro ethyl group, or a trifluoroethyl radical is desirable.

The shape of a chain and annular any are sufficient as the alkyl group expressed with R1 and R2. The carbon number of a chain-like alkyl group is usually [ ten or less ] four or less more preferably six or less. If the carbon number of an alkyl group generally becomes large, solubility and reactivity will fall, or the molecularity per same weight will decrease, and the effectiveness per same weight will fall.

[0032]

As an alkyl group of the shape of such a chain, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, t-butyl, etc. are mentioned, for example, and a methyl group or an ethyl group is more desirable.

The carbon number of an annular alkyl group is five or more preferably, and an upper limit is usually eight or less preferably ten or less. If a carbon number becomes large, solubility and reactivity will fall like the case where it is a chain-like alkyl group, or the molecularity per same weight will decrease, and the effectiveness per same weight will fall.

[0033]

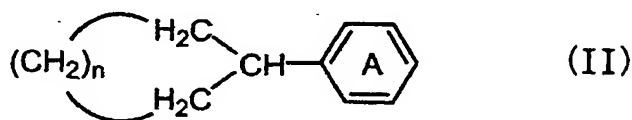
As an annular alkyl group, cyclo butyl, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, a cycloheptyl radical, a cyclo octyl radical, etc. are mentioned, and a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, or a cycloheptyl radical is more desirable.

It can join together mutually and R1 and R2 can also form a hydrocarbon ring structure. In this case, as for the carbon number of the hydrocarbon ring formed by the 3rd class carbon atom which the aromatic compound was expressed with the following (II) type, and R1, R2, and these have combined, it is desirable that it is five or more. Moreover, an upper limit is usually 13 or less, and is seven or less eight or less especially preferably. If the carbon number which constitutes a ring becomes large, solubility and reactivity will fall like the case where it is a

chain-like alkyl group, or the molecularity per same weight will decrease, and the effectiveness per same weight will fall.

[0034]

[Formula 6]



[0035]

the inside of a formula, and Ring A — the above — synonymous — n — 1-10 — the integer of 2-4 is expressed preferably. However, the substituent may combine with the cycloalkane ring. In addition, the ring formed in the chain-like alkyl group which R1 and R2 express, an annular alkyl group, and a list by R1 and R2 may have the substituent. As a substituent, halogen atom; methyl groups, such as a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and an iodine atom, An ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, Alkyl groups, such as t-butyl; A methoxy group, an ethoxy radical, n-propoxy group, Alkoxy groups, such as i-propoxy group, an n-butoxy radical, an i-butoxy radical, and a t-butoxy radical; A methoxycarbonyl group, An ethoxycarbonyl radical, an n-propoxy carbonyl group, an i-propoxy carbonyl group, Alkoxy carbonyl groups, such as n-butoxycarbonyl radical, i-butoxycarbonyl radical, and a t-butoxycarbonyl group; An acetyloxy radical, A propionyloxy radical, a butyryloxy radical, an isobutyryloxy radical, Acyloxy radicals, such as a valeryloxy radical, an iso valeryloxy radical, and a pivaloyloxy radical; A methoxycarbonyloxy radical, Alkoxy carbonyloxy group, such as an ethoxycarbonyloxy radical, n-propoxycarbonyloxy radical, i-propoxycarbonyloxy radical, n-butoxycarbonyloxy radical, i-butoxycarbonyloxy radical, and t-butoxycarbonyloxy radical, etc. is mentioned. Although a substituent desirable in these is a fluorine atom, a chlorine atom, a methyl group, an ethyl group, a methoxy group, an ethoxy radical, a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl radical, an acetyloxy radical, a propionyloxy radical, a methoxycarbonyloxy radical, or an ethoxycarbonyloxy radical, the aromatic compound with which a substituent does not exist in the ring formed in the chain-like alkyl group which R1 and R2 usually express, an annular alkyl group, and a list by R1 and R2 is used.

[0036]

As for the aromatic compound expressed with the (I) type which a non-aqueous solvent is made to contain by this invention, it is desirable that it is what has the hydrocarbon ring expressed with the aforementioned (II) type in respect of the overcharge prevention effectiveness.

By this invention, some of desirable aromatic compounds are illustrated next to make a non-aqueous solvent contain.

Example of the compound which R1 and R2 have not combined :

A 1-i-propyl-4-fluorobenzene, a 1-i-propyl-4-chlorobenzene, 1-i-propyl-4-methoxycarbonyl oxybenzene, 1-i-propyl-4-ethoxycarbonyl oxybenzene, 4-i-propyl-methyl benzoate, 4-i-propyl-ethyl benzoate, A 1-i-butyl-4-fluorobenzene, a 1-(2'-ethyl propyl)-4-fluorobenzene, A 1-(2'-methylbutyl)-4-fluorobenzene, a 1-(2'-methyl pentyl)-4-fluorobenzene, A 1-(2', 3'-dimethyl butyl)-4-fluorobenzene, a 1-(2'-ethyl butyl)-4-fluorobenzene, A 1-(2'-methyl hexyl)-4-fluorobenzene, a 1-(2', 3'-dimethyl pentyl)-4-fluorobenzene, A 1-(2', 4'-dimethyl pentyl)-4-fluorobenzene, a 1-(2'-ethyl pentyl)-4-fluorobenzene, A 1-(2'-ethyl -3'-methylbutyl)-4-fluorobenzene, a 1-(3'-ethyl -2'-methylbutyl)-4-fluorobenzene, etc. are mentioned.

Example of the compound which R1 and R2 have combined :

1-chloro-4-cyclopentyl benzene, a 1-cyclopentyl-4-fluorobenzene, 1-cyclopentyl-4-trifluoromethyl benzene, 1-cyclopentyl-4-methoxycarbonyl oxybenzene, 1-cyclopentyl-4-ethoxycarbonyl oxybenzene, 4-cyclopentyl-methyl benzoate, 4-cyclopentyl-ethyl benzoate, 1-

cyclopentyl-4-fluoro ethylbenzene, 1-chloro-4-cyclohexylbenzene, a 1-cyclohexyl-4-fluorobenzene, 1-cyclohexyl-4-methoxycarbonyl oxybenzene, 1-cyclohexyl-4-ethoxycarbonyl oxybenzene, 4-cyclohexyl-methyl benzoate, 4-cyclohexyl-ethyl benzoate, 1-cyclohexyl-4-trifluoromethyl benzene, 1-cyclohexyl-4-fluoro methylbenzene, 1-chloro-4-cycloheptyl benzene, a 1-cycloheptyl-4-fluorobenzene, 1-cycloheptyl-4-methoxycarbonyl oxybenzene, 1-cycloheptyl-4-ethoxycarbonyl oxybenzene, 4-cycloheptyl-methyl benzoate, 4-cycloheptyl-ethyl benzoate, 1-cycloheptyl-4-trifluoromethyl benzene, 1-cycloheptyl-4-fluoro methylbenzene, etc. are mentioned.

Also in these, 1-chloro-4-cyclopentyl benzene, 1-chloro-4-cyclohexylbenzene, 1-chloro-4-cycloheptyl benzene, a 1-cyclopentyl-4-fluorobenzene, a 1-cyclohexyl-4-fluorobenzene, and a 1-cycloheptyl-4-fluorobenzene are still more desirable.

[0037]

An aromatic compound may be independent or may use two or more kinds together. If these compounds have too little abundance in a nonaqueous electrolyte, the overcharge prevention effectiveness will not fully be discovered, but when many [ to remainder / too ], it may have an adverse effect on reverse at a cell property. Therefore, the sum total abundance in a non-aqueous solvent is usually 0.5 % of the weight or more preferably 0.1% of the weight or more, and an upper limit is usually 5 % of the weight preferably 10% of the weight.

[0038]

In addition, the aromatic compound used by this invention is for example, J.Organometallic. Chem., 118 349 (1976), J.Organometallic Chem. 469 (2) 221 (1994) Org.Synth. II It is compoundable by the approach given in 295 (1943) etc., or the approach according to this. In the nonaqueous electrolyte concerning this invention, a still better known coat generation agent, a overcharge inhibitor, a dehydrating agent, a deoxidizer, etc. can be added. Annular sultones, such as annular aprotic; propane sultones, such as a saturation annular carbonate; ethylene aprotic which has aryl groups, such as saturation annular carbonate; phenylethylene carbonate which has alkenyl radicals, such as partial saturation annular carbonate; vinyl ethylene carbonate, such as vinylene carbonate which has an olefin nature double bond to a ring, as a coat generation agent; annular carboxylic anhydrides, such as a succinic anhydride, an anhydrous malonic acid, a maleic anhydride, and phthalic anhydride, etc. are mentioned, and one sort or two sorts or more of these compounds can be used. If such a coat generation agent is contained, a capacity maintenance property and a cycle property will become better. As for a coat generation agent, it is desirable to be added so that it may become 0.1 - 5 % of the weight into a non-aqueous solvent.

[0039]

Moreover, for example, JP,8-203560,A, JP,7-302614,A, The benzene derivative indicated by each official report of JP,9-50822,A, JP,8-273700,A, and JP,9-17447,A etc.; JP,9-106835,A, JP,9-171840,A, JP,10-321258,A, JP,7-302614,A, JP,7-302614,A, JP,11-162512,A, patent No. 2939469, The biphenyl indicated by each official report of patent No. 2963898 etc., and its derivative; JP,9-45369,A, The pyrrole derivative indicated by each official report of JP,10-321258,A etc.; JP,7-320778,A, The ether system compound indicated by the aromatic compound; patent No. 2983205 official reports, such as an aniline derivative indicated by each official report of JP,7-302614,A etc., etc.; with combination with overcharge inhibitors, such as a compound indicated by JP,2001-15158,A etc. The overcharge prevention effectiveness more desirable than the design top of a cell may be expectable.

As for these overcharge inhibitor or the regulator of the overcharge effectiveness, it is desirable to be added so that the sum total content may become 0.1 - 10 % of the weight into a non-aqueous solvent, and it is more desirable to be added so that it may become 0.1 - 5 % of the weight.

[0040]

Although a metal lithium, various lithium alloys, or a lithium will not be limited as an ingredient of the negative electrode which constitutes the lithium secondary battery concerning this invention especially if different-species elements other than occlusion and the lithium which may be emitted are included, what contains different-species elements other than occlusion and the

lithium which may be emitted for a lithium is desirable. Carbon material; metallic-oxide ingredients, such as a pyrolysis object of the organic substance in pyrolysis conditions various, for example as the example, and an artificial graphite, a natural graphite; the metallic compounds which emit [ occlusion and ] a lithium are mentioned.

[0041]

A carbon material performs various surface treatment which contains a pitch in the artificial graphite manufactured by elevated-temperature heat treatment of the easy graphite pitch obtained from various raw materials and purification natural graphites, or these graphites among these. These carbon materials have that desirable whose d value (distance between layers) of the lattice plane (002) side searched for by the X diffraction by Gakushin method is 0.335–0.34nm, and it is 0.335–0.337nm more preferably. These carbon materials have that desirable whose ash content is 1 or less % of the weight, and it is 0.1 or less % of the weight of a thing most preferably 0.5 or less % of the weight. Moreover, it is desirable that the microcrystal size (Lc) for which it asked by the X diffraction by Gakushin method is 30nm or more. 50nm or more of microcrystal size (Lc) is more more desirable, and what is 100nm or more is the most desirable. Moreover, 3 micrometers or more 5 micrometers or more are 7 micrometers or more still more preferably more preferably usually preferably [ are a median size according / a median size / to the method of laser diffracting / being scattered about, and ] 1 micrometers or more, an upper limit is usually desirable 100 micrometers or less, and 50 micrometers or less 40 micrometers or less are 30 micrometers or less still more preferably more preferably. Moreover, more than 0.5m<sup>2</sup>/g, BET adsorption method specific surface area is more than 0.6m<sup>2</sup>/g preferably, is usually below 25.0m<sup>2</sup>/g, and is below 10.0m<sup>2</sup>/g still more preferably below 15.0m<sup>2</sup>/g more preferably below 20.0m<sup>2</sup>/g. Moreover, in the Raman spectrum analysis using Ar-ion-laser light, that whose intensity ratio R=IB/IA of Peak PA (peak intensity IA) and the peak PB (peak intensity IB) of the range of 1350–1370cm<sup>-1</sup> is 0–0.5 is desirable in the range of 1580–1620cm<sup>-1</sup>. As for the full width at half maximum of the range of 1580–1620cm<sup>-1</sup>, what is one or less [ 26cm<sup>-1</sup> – ] is desirable, and one or less [ 25 morecm<sup>-1</sup> – ] is more desirable.

[0042]

Moreover, the metallic compounds which emit [ occlusion and ] a lithium can also be mixed and used for these carbon materials.

As metallic compounds which emit [ occlusion and ] a lithium, the compound containing metals, such as Ag, Zn, aluminum, Ga, In, Si, germanium, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Cu, nickel, Sr, and Ba, is mentioned, and these metals are used as an alloy with a simple substance, oxide, and a lithium etc. In this invention, the thing containing the element chosen from Si, Sn, germanium, and aluminum is desirable, and the composite material of metaled oxide, a lithium alloy, or the these and the carbon material that are chosen from Si, Sn, germanium, and aluminum is more desirable.

[0043]

These negative-electrode ingredients may be used independently, or two or more kinds may be mixed and they may be used. Especially the method of manufacturing a negative electrode using these negative-electrode ingredients is not limited. For example, a binder, a thickener, electric conduction material, a solvent, etc. are added to a negative-electrode ingredient if needed, and it considers as the shape of a slurry, and it can apply to the substrate of a charge collector and a negative electrode can be manufactured by drying. Moreover, roll forming of what added a binder, electric conduction material, etc. to this negative-electrode ingredient is carried out as it is, it can consider as a sheet electrode, or can consider as a pellet electrode with compression molding, or thin film formation of a negative-electrode ingredient can also be carried out on a charge collector by technique, such as vacuum evaporation and spatter plating.

[0044]

As a binder, a thickener, and electric conduction material, to a solvent, the electrolytic solution, etc. which are used at the time of electrode manufacture, if it is a stable ingredient, it will not be especially limited in the case of electrode manufacture. As the example, polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, styrene-butadiene rubber, polyisoprene rubber, butadiene rubber, etc. can be mentioned as a binder. Moreover, as a thickener, a carboxymethyl cellulose, methyl



cellulose, a hydroxymethyl cellulose, ethyl cellulose, polyvinyl alcohol, oxidization starch, phosphorylation starch, GAZEIN, etc. are mentioned. As electric conduction material, carbon materials, such as metallic materials, such as copper and nickel, graphite, and carbon black, are mentioned.

[0045]

The point of metals, such as copper, nickel, and stainless steel, being used and being easy to process it into a thin film in these as a charge collector for negative electrodes, and the point of a price to copper foil is desirable.

The ingredient which emits [ occlusion and ] lithiums, such as an ingredient which permuted some transition metals of multiple oxides with the transition metals chosen from lithiums, such as a lithium cobalt system multiple oxide, a lithium nickel system multiple oxide, and a lithium manganese system multiple oxide, nickel, cobalt, and manganese and these multiple oxides with other metals as an ingredient of the positive electrode which constitutes the lithium secondary battery concerning this invention, can be used.

[0046]

Especially about the manufacture approach of a positive electrode, it is not limited but can manufacture according to the manufacture approach of the above-mentioned negative electrode. Moreover, about the configuration, after mixing, a binder, electric conduction material, a solvent as well as a negative electrode, etc. can be added to a positive-electrode ingredient if needed, and it applies to the substrate of a charge collector, and it can consider as a sheet electrode or can consider [ press forming can be performed and ] as a pellet electrode.

As a charge collector for positive electrodes, metals, such as aluminum, titanium, and a tantalum, or the alloy of those is used. In these, since especially aluminum or its alloy is lightweight, it is desirable in respect of an energy density.

[0047]

It is not limited especially about the construction material or the configuration of a separator which are used for the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention. However, it is stable to the electrolytic solution, and choosing from the solution retention outstanding ingredients is desirable, and it is desirable to use a porous sheet or a nonwoven fabric etc. which uses polyolefines, such as polyethylene and polypropylene, as a raw material. Especially about the method of manufacturing the nonaqueous electrolyte rechargeable battery built over this invention using a negative electrode, an above-mentioned positive electrode, and an above-mentioned nonaqueous electrolyte, it is not limited but can choose suitably from the approaches usually adopted.

[0048]

Moreover, the coin type which carried out the laminating of the cylinder type, pellet electrode, and separator of the inside-out configuration which combined the cylinder type, pellet electrode, and separator which were not limited especially about the configuration of a cell but made the sheet electrode and the separator the shape of a spiral is usable.

[0049]

[Example]

Although an example and the example of a comparison are given to below and this invention is explained to it still more concretely, this invention is not limited by these examples unless the summary is exceeded.

[The example of manufacture of a 1-cyclohexyl-4-chlorobenzene]

Instead of an iodobenzene, it is J.Organometallic except having used the 1-iodine-4-chlorobenzene. Chem. 118 According to the manufacturing method of the cyclohexylbenzene of a publication, it carried out to 349 (1976), and the 1-cyclohexyl-4-chlorobenzene was obtained. Moreover, a 1-cyclopentyl-4-chlorobenzene, the 1-cycloheptyl-4-chlorobenzene, the 1-cyclopentyl-4-fluorobenzene, the 1-cyclohexyl-4-fluorobenzene, and the 1-cycloheptyl-4-fluorobenzene were similarly obtained by using cyclopentyl bromide, cycloheptyl bromide, and a 1-iodine-4-fluorobenzene.

[0050]

(Production of a positive electrode)



6 % of the weight (the DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, trade name DIN a turnip rack) of carbon black and 9 % of the weight (the Kureha chemistry company make, trade name KF-1000) of polyvinylidene fluorides were added to LiCoO<sub>2</sub> (Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. make, C5) 85% of the weight as positive active material, and it mixed, and distributed by the N-methyl-2-pyrrolidone, and what was made into the shape of a slurry was applied to homogeneity on aluminium foil with a thickness of 20 micrometers which is a positive-electrode charge collector, and after desiccation, it pierced to discoid with a diameter of 12.5mm, and considered as the positive electrode

[0051]

(Creation of a negative electrode)

d value of the lattice plane (002) side in an X diffraction 0.336nm and crystallite size (Lc) The median size according [ 264nm and ash content ] to the method of laser diffracting / being scattered about 0.04% of the weight 17 micrometers, BET adsorption method specific surface area 8.9m<sup>2</sup>/g, Ar-ion-laser light Intensity ratio  $R=I_B/I_A$  of the peak PA of the range of 1580-1620cm<sup>-1</sup> in the used Raman spectrum analysis (peak intensity I<sub>A</sub>) and the peak PB (peak intensity I<sub>B</sub>) of the range of 1350-1370cm<sup>-1</sup> 0.15, the artificial-graphite powder (the TIMCAL, LTD. make —) whose full width at half maximum of the range of 1580-1620cm<sup>-1</sup> is 22.2cm<sup>-1</sup> the styrene butadiene rubber (SBR) (the Nippon Zeon Co., Ltd. make —) made to distribute to trade name KS-44 94% of the weight with distilled water In addition, by applying to homogeneity what mixed by the De Dis parser and was made into the shape of a slurry on copper foil with a thickness of 18 micrometers which is a negative-electrode charge collector, it pierced to discoid with an after [ desiccation ] and a diameter of 12.5mm, the electrode was produced, and it used as a negative electrode so that it might become 6 % of the weight by solid content about trade name BM400B.

[0052]

(Production of a coin mold cel)

The positive electrode was held in the can made from stainless steel which serves as a positive-electrode conductor using the electrolytic solution of a publication for a positive electrode and a negative electrode, each above-mentioned example, and each above-mentioned example of a comparison, and the negative electrode was laid through the separator made from polyethylene to which impregnation of the electrolytic solution was carried out two sheets on it. the obturation plate which serves both as this can and a negative-electrode conductor — the gasket for an insulation — minding — it sealed in total and the coin mold cel was produced.

[0053]

(Assessment and observation of a coin mold cel)

In 25 degrees C, 5 cycle charge and discharge test was performed by charge termination electrical-potential-difference 4.2V and discharge-final-voltage 3.0V or 0.5mA constant current, it saved at 85 degrees C as a charge condition again for 72 hours, the cell voltage after preservation was measured, and this was made into the electrical potential difference after preservation. Less than [ 4.2V ], since the direction more near 4.2V was desirable, B and less than [ more than 4.00V4.05V ] were judged to be C, and less than [ 4.00V ] was judged [ more than 4.10V ] for A and less than [ more than 4.05V4.10V ] to be D.

[0054]

Moreover, from the full charge condition, the 5 moremA charging current was passed, capacity at the time of the usual full charge was made into 100%, it overcharged to the place (170% of charge depth) where a minute of quantity of electricity flowed 170% in total, and the electrical potential difference at that time was measured. Since the direction more near 4.2V was desirable more than 4.2V, B and less than [ more than 4.60V4.70V ] were judged to be C, and more than 4.70V was judged [ less than / 4.50V ] for A and less than [ more than 4.50V4.60V ] to be D.

[0055]

[Example 1]

It dissolves in the solvent which mixed ethylene carbonate (EC) and diethyl carbonate (DEC) to 1:1 by the weight ratio at a rate of one mol/l. by making into a solute the hexa fluorophosphoric acid lithium (LiPF<sub>6</sub>) which fully dried under desiccation argon atmosphere. Furthermore, a 1-

cyclohexyl-4-fluorobenzene is dissolved at 2% of the weight of a rate. Furthermore, vinylene carbonate (VC) was dissolved at 2% of the weight of a rate as a negative-electrode coat generation agent, the electrolytic solution was prepared, the coin mold cel was produced by the above-mentioned approach, and it evaluated about initial charge-and-discharge effectiveness, the preservation property, and the overcharge property.

[0056]

[Example 2]

It evaluated by producing a coin mold cel like an example 1 except having dissolved 1-chloro-4-cyclohexylbenzene at 2% of the weight of a rate instead of the 1-cyclohexyl-4-fluorobenzene.

[0057]

[Example 3]

It evaluated by producing a coin mold cel like an example 1 except having dissolved the 1-cyclopentyl-4-fluorobenzene at 2% of the weight of a rate instead of the 1-cyclohexyl-4-fluorobenzene.

[0058]

[The example 1 of a comparison]

LiPF<sub>6</sub> was dissolved in the solvent which mixed ethylene carbonate and diethyl carbonate to 1:1 by the weight ratio at a rate of one mol/l., and it evaluated by producing a coin mold cel like an example 1 except having used the electrolytic solution which dissolved and prepared vinylene carbonate at 2% of the weight of a rate to the electrolytic solution further.

[0059]

[The example 2 of a comparison]

LiPF<sub>6</sub> was dissolved in the solvent which mixed ethylene carbonate and diethyl carbonate to 1:1 by the weight ratio at a rate of one mol/l., and it evaluated by producing a coin mold cel like an example 1 except having used the electrolytic solution which dissolved and prepared a biphenyl and vinylene carbonate at 2% of the weight of a rate to the electrolytic solution, respectively further.

[0060]

[The example 3 of a comparison]

LiPF<sub>6</sub> was dissolved in the solvent which mixed ethylene carbonate and diethyl carbonate to 1:1 by the weight ratio at a rate of one mol/l., and it evaluated by producing a coin mold cel like an example 1 except having used the electrolytic solution which dissolved and prepared cyclohexylbenzene and vinylene carbonate at 2% of the weight of a rate to the electrolytic solution, respectively further.

[0061]

[Example 4]

LiPF<sub>6</sub> and a tetrafluoroboric acid lithium (LiBF<sub>4</sub>) were dissolved at a rate of 0.5 mols/l. by having used gamma-butyrolactone (GBL) as the solvent, respectively, and it evaluated by producing a coin mold cel like an example 1 further except having used the electrolytic solution which dissolved and prepared a 1-cyclohexyl-4-fluorobenzene and vinylene carbonate at 2% of the weight of a rate to the electrolytic solution, respectively.

[0062]

[The example 4 of a comparison]

LiPF<sub>6</sub> and LiBF<sub>4</sub> were dissolved at a rate of 0.5 mols/l. by having used gamma-butyrolactone as the solvent, respectively, and it evaluated by producing a coin mold cel like an example 1 except having used the electrolytic solution which dissolved and prepared a biphenyl and vinylene carbonate at 2% of the weight of a rate to the electrolytic solution, respectively further.

These assessment results are shown in a table 1.

[0063]

[A table 1]

【表 1】

	溶媒	溶質 (濃度)	ベンゼン化合物 (濃度)	その他の添加剤 (濃度)	保存後の 電圧 (V)	判定	過充電後の 電圧 (V)	判定	総合判定
実施例 1	EC/DEC (1:1)	LiPF <sub>6</sub> (1M/L)	1-シクロヘキシル-4- フルオロベンゼン (2 wt%)	VC (2 wt%)	4.10	A	4.49	A	A
実施例 2	EC/DEC (1:1)	LiPF <sub>6</sub> (1M/L)	1-クロロ-4-シクロヘ キシルベンゼン (2 wt%)	VC (2 wt%)	4.08	B	4.51	B	B
実施例 3	EC/DEC (1:1)	LiPF <sub>6</sub> (1M/L)	1-シクロペンチル- 4-フルオロベンゼン (2 wt%)	VC (2 wt%)	4.12	A	4.54	B	B
比較例 1	EC/DEC (1:1)	LiPF <sub>6</sub> (1M/L)	—	VC (2 wt%)	4.15	A	5.01	D	D
比較例 2	EC/DEC (1:1)	LiPF <sub>6</sub> (1M/L)	—	ビフェニル, VC (各 2 wt%)	3.96	D	測定できず	—	—
比較例 3	EC/DEC (1:1)	LiPF <sub>6</sub> (1M/L)	—	シクロヘキシルベンゼン, VC (各 2 wt%)	4.04	C	4.42	A	C
実施例 4	G B L	LiPF <sub>6</sub> /LiBF <sub>4</sub> (各 0.5M/L)	1-シクロヘキシル-4- フルオロベンゼン (2 wt%)	VC (2 wt%)	4.06	B	4.43	A	B
比較例 4	G B L	LiPF <sub>6</sub> /LiBF <sub>4</sub> (各 0.5M/L)	—	ビフェニル, VC (各 2 wt%)	4.02	C	4.39	A	C

[0064]

[Effect of the Invention]

The nonaqueous electrolyte rechargeable battery using the nonaqueous electrolyte concerning this invention has high charge-and-discharge effectiveness, is excellent in a capacity maintenance property, and is excellent in the cell property and safety in a large temperature requirement, and is a high energy consistency.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-349132

(P2004-349132A)

(43) 公開日 平成16年12月9日(2004.12.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F1

テーマコード(参考)

H01M 10/40

H01M 10/40

A

5H029

H01M 4/02

H01M 4/02

C

5H050

H01M 4/38

H01M 4/02

D

H01M 4/40

H01M 4/38

Z

H01M 4/58

H01M 4/40

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-145312(P2003-145312)

(22) 出願日

平成15年5月22日(2003.5.22)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都港区芝五丁目33番8号

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

(72) 発明者 竹原 雅裕

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社内

(72) 発明者 島 邦久

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ04 AJ12 AK03 AL02

AL07 AL12 AL18 AM02 AM03

AM04 AM05 AM07 BJ03 BJ12

BJ27 HJ02 HJ10 HJ13

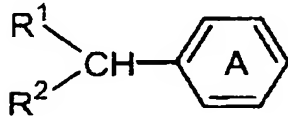
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液及びそれを用いた非水系電解液二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 充放電効率が高く、容量維持特性に優れ、広い温度範囲における電池特性及び安全性に優れた高エネルギー密度の非水系電解液二次電池及びこれに用いる非水系電解液を提供する。

【解決手段】 リチウム塩が非水溶媒に溶解されてなる非水系電解液であつて、非水溶媒が下記(I)式で表される芳香族化合物を含有することを特徴とする非水系電解液。



(I)

(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が互いに結合して置換基を有していてもよい炭化水素環を形成する。環Aは、R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>CH-が結合する炭素原子のパラ位に位置する炭素原子に電子吸引性の置換基を有しており、かつ他の位置の炭素原子にも置換基を有していてもよい)

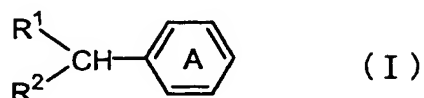
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウム塩が非水溶媒に溶解されてなる非水系電解液であって、非水溶媒が下記 (I) 式で表される芳香族化合物を含有することを特徴とする非水系電解液。

## 【化 1】



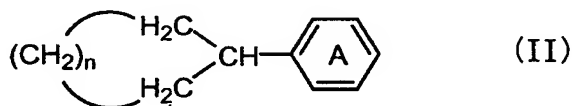
10

(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、または  $R^1$  と  $R^2$  が互いに結合して置換基を有していてもよい炭化水素環を形成する。環 A は、 $R^1 R^2 CH-$  が結合する炭素原子のパラ位に位置する炭素原子に電子吸引性の置換基を有しており、かつ他の位置の炭素原子にも置換基を有していてもよい。)

## 【請求項 2】

芳香族化合物が、下記 (II) 式で表されるものであることを特徴とする、請求項 1 に記載の非水系電解液。

## 【化 2】



20

(式中、環 A は前記と同義であり、 $n$  は 1 ~ 10 の整数を表す。但し、シクロアルカン環には置換基が結合していてもよい。)

## 【請求項 3】

芳香族化合物が、環 A のパラ位にハロゲン原子及びハロゲン原子もしくは酸素原子を有する炭化水素基から選ばれる電子吸引性の置換基を有しており、かつ環 A のその他の位置にハロゲン原子及びハロゲン原子もしくは酸素原子を有していてもよい炭化水素基から選ばれる置換基を有していてもよいものであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の非水系電解液。

30

## 【請求項 4】

芳香族化合物が、環 A のパラ位に、塩素原子、フッ素原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、フルオロメチル基、 $\beta$ -フルオロエチル基及びトリフルオロメチル基よりなる群から選ばれる置換基を有し、かつ環 A のその他の位置に、塩素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基、 $\beta$ -フルオロエチル基及びトリフルオロメチル基よりなる群から選ばれる置換基を有していてもよいものであることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液。

40

## 【請求項 5】

非水溶媒が、芳香族化合物を 0.1 ~ 10 重量% 含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液。

## 【請求項 6】

非水溶媒の 70 容量% 以上が、総炭素数 3 ~ 9 のラクトン化合物、総炭素数 3 ~ 9 の環状カーボネート、総炭素数 3 ~ 9 の鎖状カーボネート、総炭素数 3 ~ 9 の鎖状エーテル及び総炭素数 3 ~ 9 の鎖状カルボン酸エステルからなる群から選ばれる溶媒であり、かつ、非

50

水溶媒の20容量%以上が総炭素数3～9のラクトン化合物及び総炭素数3～9の環状カーボネートからなる群から選ばれる溶媒であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【請求項7】

ラクトン化合物が、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン及び $\delta$ -バレロラクトンからなる群から選ばれ、環状カーボネートが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネートからなる群から選ばれ、かつ、鎖状カーボネートが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートからなる群から選ばれるものであることを特徴とする、請求項6に記載の非水系電解液。

【請求項8】

非水溶媒が、不飽和環状カーボネート、アルケニル基含有飽和環状カーボネート、アリール基含有飽和環状カーボネート、環状サルファイト、環状スルトン及び環状カルボン酸無水物よりなる群から選ばれる化合物を含有することを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【請求項9】

電解液中のリチウム塩の5～100mol%が、 $\text{LiBF}_4$ 及び $\text{LiPF}_6$ よりなる群から選ばれる化合物であることを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【請求項10】

金属リチウム、リチウム合金又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む負極と、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む正極と、リチウム塩が非水溶媒に溶解されてなる非水系電解液とを備えた非水系二次電池において、非水系電解液が請求項1～9のいずれか1項に記載の非水系電解液であることを特徴とする、非水系電解液非水系電解液を用いた二次電池。

【請求項11】

負極が、X線回折における格子面(002)面のd値が0.335～0.34nmの炭素材料を含有するものであることを特徴とする、請求項10に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項12】

負極が、

- 1) Si、Sn、Ge及びAlからなる群から選ばれる元素の化合物、又は
- 2) Si、Sn、Ge及びAlからなる群から選ばれる元素の化合物と炭素材料との混合物

を含有することを特徴とする、請求項10又は11に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項13】

正極が、リチウムコバルト系複合酸化物、リチウムニッケル系複合酸化物及びリチウムマンガン系複合酸化物から選ばれるリチウム遷移金属系複合酸化物を含むものであることを特徴とする、請求項10～12のいずれか1項に記載の非水系電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水系電解液及びそれを用いたリチウム二次電池に関する。詳しくは、電池特性を低下させることなく、過充電の進行を停止する機能の付与された、安全性に優れた高エネルギー密度のリチウム二次電池、及びそれを与える非水系電解液に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の電気製品の軽量化、小型化に伴い、高いエネルギー密度を持つリチウム二次電池の開発が以前にもまして望まれており、また、リチウム二次電池の適用分野の拡大に伴い電池特性の改善も要望されている。

代表的な非水系電解液二次電池であるリチウム二次電池用の非水系電解液としては、例え

10

20

30

40

50

ば、炭酸エステル、カルボン酸エステル、エーテル、ラクトン等を主体とする非水系溶媒、にリチウム塩を溶解した電解液が用いられている。これらの非水系溶媒は、誘電率が高く、酸化電位が高い為に、電池使用時の安定性にも優れる等の電池特性上優れた溶媒である。

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの非水系溶媒を用いた電解液は、非水系溶媒の高い安定性の為に高い電圧での使用が可能であるので、逆に充電時に所定の上限電圧以上の電圧になる、いわゆる過充電現象が問題となりやすい。過充電になると、電池の変形や発熱だけでなく、甚だしい場合には、発火、破裂等の現象をも招くので、過充電時の二次電池の安全性を向上させることは重要なことである。

#### 【0004】

特に、リチウム二次電池の正極活物質として、重量当たりの容量が大きいことから、層状構造を有する、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム等のリチウム遷移金属複合酸化物が用いられているが、これらの化合物は過充電状態において、リチウムイオンが殆ど脱離した状態になり、不安定になって、電解液と急激に反応して発熱したり、負極上にリチウム金属を析出させたりすることがあるので、過充電時の安全性は非常に重要である。

#### 【0005】

過充電時の安全性を向上させる試みとして、電解液中に電池の上限電圧値以上の酸化電位を有する化合物を過充電防止剤として添加しておき、過充電時に電流を遮断する方法が知られている。過充電防止剤として電池の上限電圧値未満で高い反応性を示す化合物を用いると、通常の電池作動時にも反応が進行して電池の劣化を加速し、また、電池の上限電圧を大きく上回る電圧でのみ著しく反応を起こす化合物を用いると、過充電防止効果が発現しないので、適切な電圧で反応する化合物を選択する事が重要である。

#### 【0006】

一般的に、芳香族化合物は、酸化反応によって重合する化合物が多いことが知られている。中でも、ビフェニル等の多環式芳香族化合物や、シクロアルキル基等の3級炭素原子を有するアルキル基で置換された芳香族化合物を電解液中に添加すると、過充電状態となった際にこれらの化合物が酸化重合し、活物質表面に高抵抗の皮膜を形成して過充電電流を抑制し、その結果として電池が危険な状態に至る前に過充電の進行を阻止し得る事が知られている（例えば、特許文献1、2、非特許文献1参照）。

#### 【0007】

しかしながら、これらの化合物は、通常の充放電時や、高温保存時等においても、わずかずつ酸化反応が進行して活物質の表面に高抵抗の被膜を形成する為、電池の性能を低下させるという問題があり、通常の充放電時や高温保存時等における耐酸化性を向上させることが望まれていた。

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

特開平9-106835号公報

##### 【特許文献2】

特開2001-15155号公報

##### 【非特許文献1】

S. Tobishima, et. al., Electrochemistry, 2002年, 70巻, p. 875

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、3級炭素原子を持つアルキル基を有する芳香族化合物は、芳香環上で3級炭素原子が結合する炭素原子とその隣接炭素原子（3級炭素原子の結合位置に対してオルト位の炭素原子）間で重合すること、さらにその隣の炭素原子（3級炭素原子の結合位置に対してメタ位の炭素原子）が、化合物の次なる重合に関与すること、従って芳香環上に

10

20

30

40

50



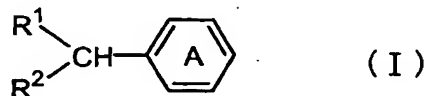
において3級炭素原子の結合位置から最も遠い炭素原子（3級炭素原子の結合位置に対してパラ位の炭素原子）に電子吸引性の置換基を導入することで、その重合性をあまり低下させずに反応電位を制御できることを見出した。

【0010】

本発明はこのような知見に基づいて達成されたもので、その要旨は、リチウム塩が非水溶媒に溶解されてなる非水系電解液であって、非水溶媒が下記（I）式で表される芳香族化合物を含有することを特徴とする非水系電解液に存する。

【0011】

【化3】



10

【0012】

（式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、または  $R^1$  と  $R^2$  が互いに結合して置換基を有していてもよい炭化水素環を形成する。環 A は、 $R^1 R^2 CH-$  が結合する炭素原子のパラ位に位置する炭素原子に電子吸引性の置換基を有しており、かつ他の位置の炭素原子にも置換基を有していてもよい。）

20

【0013】

また本発明の他の要旨は、金属リチウム、リチウム合金又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む負極と、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む正極と、リチウム塩が非水溶媒に溶解されてなる非水系電解液とを備えたリチウム二次電池において、非水系電解液が（I）式で表される化合物を含有するものであることを特徴とする非水系電解液二次電池に存する。

【0014】

【発明の実施の形態】

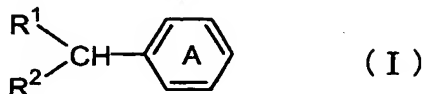
以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明する。

本発明に係る非水系電解液は、下記（I）式で表される化合物を含む非水溶媒に、リチウム塩が溶解されているものである。

30

【0015】

【化4】



【0016】

（式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、または  $R^1$  と  $R^2$  が互いに結合して置換基を有していてもよい炭化水素環を形成する。環 A は、 $R^1 R^2 CH-$  が結合する炭素原子のパラ位に位置する炭素原子に電子吸引性の置換基を有しており、かつ他の位置の炭素原子にも置換基を有していてもよい。）

40

【0017】

非水溶媒としては、環状カーボネート、鎖状カーボネート、ラクトン化合物（環状カルボン酸エステル）、鎖状カルボン酸エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、含硫黄有機溶媒等が挙げられる。

これらの溶媒は単独で用いても、二種類以上混合して用いても良い。

これらの中で、総炭素数がそれぞれ3～9の環状カーボネート、ラクトン化合物、鎖状カ

50

ーボネート、鎖状カルボン酸エステル及び鎖状エーテルから選ばれる溶媒が好ましく、特に総炭素数がそれぞれ3～9の環状カーボネート及び鎖状カーボネートから選ばれる溶媒をそれぞれ一種以上含むことが望ましい。

【0018】

総炭素数がそれぞれ3～9である環状カーボネート、ラクトン化合物、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル及び鎖状エーテルの具体例としては、以下のようなものが挙げられる。

総炭素数が3～9の環状カーボネート：エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。これらの中で、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートがより好ましい。

【0019】

総炭素数が3～9のラクトン化合物： $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン等を挙げることができ、これらの中で、 $\gamma$ -ブチロラクトンがより好ましい。

総炭素数が3～9の鎖状カーボネート：ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 $n$ -プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、 $n$ -プロピルイソプロピルカーボネート、 $n$ -ブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、 $n$ -ブチルイソブチルカーボネート、 $n$ -ブチル- $t$ -ブチルカーボネート、イソブチル- $t$ -ブチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル- $n$ -プロピルカーボネート、 $n$ -ブチルメチルカーボネート、イソブチルメチルカーボネート、 $t$ -ブチルメチルカーボネート、エチル- $n$ -プロピルカーボネート、 $n$ -ブチルエチルカーボネート、イソブチルエチルカーボネート、 $t$ -ブチルエチルカーボネート、 $n$ -ブチル- $n$ -プロピルカーボネート、イソブチル- $n$ -プロピルカーボネート、 $t$ -ブチル- $n$ -プロピルカーボネート、 $n$ -ブチルイソプロピルカーボネート、イソブチルイソプロピルカーボネート、 $t$ -ブチルイソプロピルカーボネート等を挙げることができる。これらの中で、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート又はエチルメチルカーボネートがより好ましい。

【0020】

総炭素数3～9の鎖状カルボン酸エステル：酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸- $n$ -プロピル、酢酸-イソプロピル、酢酸- $n$ -ブチル、酢酸イソブチル、酢酸- $t$ -ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸- $n$ -プロピル、プロピオン酸-イソプロピル、プロピオン酸- $n$ -ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸- $t$ -ブチルを挙げることができる。これらの中で、酢酸エチル、プロピオン酸メチル又はプロピオン酸エチルがより好ましい。

【0021】

総炭素数3～6の鎖状エーテル：ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、ジエトキシエタン、エトキシメトキシメタン、エトキシメトキシエタン等を挙げることができる。これらの中で、ジメトキシエタン又はジエトキシエタンがより好ましい。これらの溶媒は、好ましくは非水溶媒の50～95重量%を占めるように用いられる。

【0022】

本発明においては、非水溶媒の70容量%以上が総炭素数3～9のラクトン化合物、総炭素数3～9の環状カーボネート、総炭素数3～9の鎖状カーボネート、総炭素数3～9の鎖状エーテル及び総炭素数3～9の鎖状カルボン酸エステルからなる群から選ばれる溶媒であり、かつ非水溶媒の20容量%以上が総炭素数3～9のラクトン化合物及び総炭素数3～9の環状カーボネートからなる群から選ばれる溶媒であることが望ましい。

【0023】

本発明に係る非水系電解液の溶質としては、リチウム塩が用いられる。リチウム塩は、電解質として使用し得るものであれば、任意のものが用いられる。例えば、次のようなものが挙げられる。

10

20

30

40

50

(1) 無機リチウム塩:  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAlF}_4$  等の無機フッ化物塩、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBrO}_4$ 、 $\text{LiIO}_4$  等の過ハロゲン酸塩。

(2) 有機リチウム塩:  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  等の有機スルホン酸塩、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$  等のパーフルオロアルキルスルホン酸イミド塩、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  等のパーフルオロアルキルスルホン酸メチド塩、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$  等の、フッ素原子の一部をパーフルオロアルキル基で置換した無機フッ化物塩等の、含フッ素有機リチウム塩が挙げられる。

#### 【0024】

これらのリチウム塩は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの中、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  又は  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$  がより好ましい。

特に、 $\text{LiBF}_4$  及び  $\text{LiPF}_6$  よりなる群から選ばれる化合物を、電解液中のリチウム塩の5mol%以上、好ましくは30mol%以上の割合で含有することが望ましい。最も好ましい電解質の一つは、リチウム塩の全量がこれらの化合物であるものである。リチウム塩として  $\text{LiBF}_4$  及び  $\text{LiPF}_6$  よりなる群から選ばれる化合物を用いると電気化学的安定性が高く、広い温度範囲で高い電気伝導率をしめす優れた電解液となる。

#### 【0025】

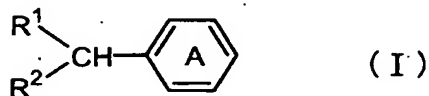
非水系電解液中のリチウム塩の濃度は、0.5モル/リットル以上、3モル/リットル以下であることが望ましい。濃度が低すぎると、濃度不足により電解液の電気伝導率が不十分となる。逆に濃度が高すぎると、粘度上昇の為電気伝導率が低下し、また低温でリチウム塩が析出しやすくなる為、電池の性能が低下する傾向がある。好ましいリチウム塩の濃度は、0.6モル/リットル以上、特に好ましくは0.7モル/リットル以上であり、上限は2モル/リットル以下が好ましく、特に好ましくは1.5モル/リットル以下である。

#### 【0026】

本発明に係る非水系電解液は、非水溶媒中に下記(I)式で表される芳香族化合物を含有することを特徴とする。

#### 【0027】

#### 【化5】



#### 【0028】

(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、または  $\text{R}^1$  と  $\text{R}^2$  が互いに結合して置換基を有していてもよい炭化水素環を形成する。環Aは、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{CH}-$  が結合する炭素原子のパラ位に位置する炭素原子に電子吸引性の置換基を有しており、かつ他の位置の炭素原子にも置換基を有していてもよい。)

#### 【0029】

パラ位の炭素原子に結合する電子吸引性の置換基としては、これを有する芳香族化合物が通常の電池作動電圧領域で実質的に反応しないものであればよい。好ましい置換基は、フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子、又はこれらのハロゲン原子もしくは酸素原子を有する炭化水素基である。このような炭化水素基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*i*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等の鎖状ア

ルコキシカルボニル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、バレリルオキシ基、イソバレリルオキシ基、ピバロイルオキシ基等の鎖状アシルオキシ基；メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*n*-プロポキシカルボニルオキシ基、*i*-プロポキシカルボニルオキシ基、*n*-ブトキシカルボニルオキシ基、*i*-ブトキシカルボニルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基等の鎖状アルコキシカルボニルオキシ基；フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、 $\alpha$ -フルオロエチル基、 $\beta$ -フルオロエチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基等の鎖状フルオロアルキル基等の炭素数1～6のものが挙げられる。

#### 【0030】

これらの中でも、フッ素原子、塩素原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、 $\beta$ -フルオロエチル基又はトリフルオロエチル基がより好ましい。なお環Aは、パラ位の炭素原子のみが上記置換基を有し、他の炭素原子が無置換であるものが好ましいが、本発明の目的を損なわない限り、パラ位以外の炭素原子にも置換基を有していてもよい。このような置換基としては、芳香族化合物が通常の電池作動電圧領域で実質的に反応しないものであればよく、例えばフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子や、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基等の鎖状アルキル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*i*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等の鎖状アルコキシカルボニル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、バレリルオキシ基、イソバレリルオキシ基、ピバロイルオキシ基等の鎖状アシルオキシ基；メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*n*-プロポキシカルボニルオキシ基、*i*-プロポキシカルボニルオキシ基、*n*-ブトキシカルボニルオキシ基、*i*-ブトキシカルボニルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基等の鎖状アルコキシカルボニルオキシ基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等の鎖状アルコキシ基；フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、 $\alpha$ -フルオロエチル基、 $\beta$ -フルオロエチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基等の鎖状フルオロアルキル基等のハロゲン原子もしくは酸素原子を有していてもよい炭素数1～6の炭化水素基が挙げられる。

#### 【0031】

これらの中でも、フッ素原子、塩素原子、メチル基、エチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基、 $\beta$ -フルオロエチル基又はトリフルオロエチル基が好ましい。

$R^1$  及び  $R^2$  で表されるアルキル基は、鎖状及び環状のいずれでもよい。鎖状のアルキル基の炭素数は、通常10以下、好ましくは6以下、より好ましくは4以下である。一般的にアルキル基の炭素数が大きくなると、溶解性や反応性が低下したり、同一重量あたりの分子数が減少し、同一重量あたりの効果が低下する。

#### 【0032】

このような鎖状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基等が挙げられ、より好ましいのはメチル基又はエチル基である。

環状のアルキル基の炭素数は、好ましくは5以上であり、上限は通常10以下、好ましくは8以下である。炭素数が大きくなると、鎖状アルキル基の場合と同様に溶解性や反応性が低下したり、同一重量あたりの分子数が減少し、同一重量あたりの効果が低下する。

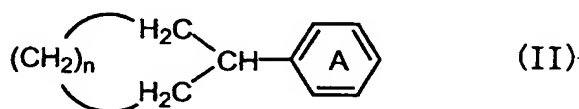
#### 【0033】

環状のアルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられ、より好ましいのはシクロペンチル基、シクロヘキシル基又はシクロヘプチル基である。

$R^1$  及び  $R^2$  は、互いに結合して炭化水素環構造を形成することもできる。この場合には、芳香族化合物は下記 (II) 式で表され、 $R^1$ 、 $R^2$  及びこれらが結合している 3 級炭素原子で形成される炭化水素環の炭素数は 5 以上であるのが好ましい。また上限は、通常 13 以下であり、好ましくは 8 以下、特に 7 以下である。環を構成する炭素数が大きくなると、鎖状アルキル基の場合と同様に溶解性や反応性が低下したり、同一重量あたりの分子数が減少し、同一重量あたりの効果が低下する。

【0034】

【化6】



10

【0035】

(式中、環 A は前記と同義であり、 $n$  は 1 ~ 10、好ましくは 2 ~ 4 の整数を表す。但し、シクロアルカン環には置換基が結合していてもよい。)

なお、 $R^1$  及び  $R^2$  が表す鎖状アルキル基や環状アルキル基、並びに  $R^1$  及び  $R^2$  で形成される環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $i$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、 $i$ -ブトキシ基、 $t$ -ブトキシ基等のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 $n$ -プロポキシカルボニル基、 $i$ -プロポキシカルボニル基、 $n$ -ブトキシカルボニル基、 $i$ -ブトキシカルボニル基、 $t$ -ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、バレリルオキシ基、イソバレリルオキシ基、ピバロイルオキシ基等のアシルオキシ基；メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、 $n$ -プロポキシカルボニルオキシ基、 $i$ -プロポキシカルボニルオキシ基、 $n$ -ブトキシカルボニルオキシ基、 $i$ -ブトキシカルボニルオキシ基、 $t$ -ブトキシカルボニルオキシ基等のアルコキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。これらの中で好ましい置換基は、フッ素原子、塩素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、メトキシカルボニルオキシ基又はエトキシカルボニルオキシ基であるが、通常は  $R^1$  及び  $R^2$  が表す鎖状アルキル基や環状アルキル基、並びに  $R^1$  及び  $R^2$  で形成される環に置換基の存在しない芳香族化合物が用いられる。

【0036】

本発明で非水溶媒に含有させる (I) 式で表される芳香族化合物は、過充電防止効果の点で、前記の (II) 式で表される炭化水素環を有するものであるのが好ましい。

本発明で、非水溶媒に含有させるのに好ましい芳香族化合物のいくつかを、次に例示する。

$R^1$  及び  $R^2$  が互いに結合していない化合物の例：

1- $i$ -プロピル-4-フルオロベンゼン、1- $i$ -プロピル-4-クロロベンゼン、1- $i$ -プロピル-4-メトキシカルボニルオキシベンゼン、1- $i$ -プロピル-4-エトキシカルボニルオキシベンゼン、4- $i$ -プロピル-安息香酸メチル、4- $i$ -プロピル-安息香酸エチル、1- $i$ -ブチル-4-フルオロベンゼン、1-(2'-エチルプロピル)-4-フルオロベンゼン、1-(2'-メチルブチル)-4-フルオロベンゼン、1-(2'-メチルペンチル)-4-フルオロベンゼン、1-(2', 3'-ジメチルブチル)-4-フルオロベンゼン、1-(2'-エチルブチル)-4-フルオロベンゼン、1-(2'-メチルヘキシル)-4-フルオロベンゼン、1-(2', 3'-ジメチルペンチル)-4-フルオロベンゼン、1-(2', 4'-ジメチルペンチル)-4-フルオロ

20

30

40

50

ベンゼン、1-(2'-エチルペンチル)-4-フルオロベンゼン、1-(2'-エチル-3'-メチルブチル)-4-フルオロベンゼン、1-(3'-エチル-2'-メチルブチル)-4-フルオロベンゼン等が挙げられる。

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> が互いに結合している化合物の例：

1-クロロ-4-シクロペンチルベンゼン、1-シクロペンチル-4-フルオロベンゼン、1-シクロペンチル-4-トリフルオロメチルベンゼン、1-シクロペンチル-4-メトキシカルボニルオキシベンゼン、1-シクロペンチル-4-エトキシカルボニルオキシベンゼン、4-シクロペンチル-安息香酸メチル、4-シクロペンチル-安息香酸エチル、1-シクロペンチル-4-フルオロエチルベンゼン、1-クロロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-シクロヘキシル-4-フルオロベンゼン、1-シクロヘキシル-4-メトキシカルボニルオキシベンゼン、1-シクロヘキシル-4-エトキシカルボニルオキシベンゼン、4-シクロヘキシル-安息香酸メチル、4-シクロヘキシル-安息香酸エチル、1-シクロヘキシル-4-トリフルオロメチルベンゼン、1-シクロヘキシル-4-フルオロメチルベンゼン、1-クロロ-4-シクロヘプチルベンゼン、1-シクロヘプチル-4-フルオロベンゼン、1-シクロヘプチル-4-メトキシカルボニルオキシベンゼン、1-シクロヘプチル-4-エトキシカルボニルオキシベンゼン、4-シクロヘプチル-安息香酸メチル、4-シクロヘプチル-安息香酸エチル、1-シクロヘプチル-4-トリフルオロメチルベンゼン、1-シクロヘプチル-4-フルオロメチルベンゼン等が挙げられる。

これらの中でも、1-クロロ-4-シクロペンチルベンゼン、1-クロロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-クロロ-4-シクロヘプチルベンゼン、1-シクロペンチル-4-フルオロベンゼン、1-シクロヘキシル-4-フルオロベンゼン、1-シクロヘプチル-4-フルオロベンゼンがさらに好ましい。

#### 【0037】

芳香族化合物は、単独でも、2種類以上を併用してもよい。これらの化合物は、非水系電解液中の存在量が少なすぎると、過充電防止効果が十分に発現しないが、逆に余りに多すぎると電池特性に悪影響を及ぼすことがある。従って非水溶媒中の合計存在量は、通常0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上であり、上限は通常10重量%、好ましくは5重量%である。

#### 【0038】

なお、本発明で用いられる芳香族化合物は、例えば J. Organometallic Chem., 118, 349 (1976)、J. Organometallic Chem., 469 (2), 221 (1994)、Org. Synth., II, 295 (1943) 等に記載の方法、又はこれに準じた方法により合成することができる。本発明に係る非水系電解液には、更に、公知の皮膜生成剤、過充電防止剤、脱水剤、脱酸剤等を添加することができる。皮膜生成剤としては、環にオレフィン性二重結合を有するビニレンカーボネート等の不飽和環状カーボネート；ビニルエチレンカーボネート等のアルケニル基を有する飽和環状カーボネート；フェニルエチレンカーボネート等のアリール基を有する飽和環状カーボネート；エチレンサルファイト等の環状サルファイト；プロパンスルトン等の環状スルトン；無水コハク酸、無水マロン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸等の環状カルボン酸無水物等が挙げられ、これらの1種又は2種以上の化合物を用いることができる。このような皮膜生成剤を含有していると、容量維持特性及びサイクル特性がより良好となる。皮膜生成剤は、非水溶媒中に、0.1～5重量%となるように添加されるのが好ましい。

#### 【0039】

また、例えば特開平8-203560号、特開平7-302614号、特開平9-50822号、特開平8-273700号、特開平9-17447号の各公報等に記載されているベンゼン誘導体；特開平9-106835号、特開平9-171840号、特開平10-321258号、特開平7-302614号、特開平7-302614号、特開平11-162512号、特許第2939469号、特許第2963898号の各公報等に記載

されているビフェニル及びその誘導体；特開平9-45369号、特開平10-321258号の各公報等に記載されているピロール誘導体；特開平7-320778号、特開平7-302614号の各公報等に記載されているアニリン誘導体等の芳香族化合物；特許第2983205号公報等に記載されているエーテル系化合物；特開2001-15158号公報等に記載されている化合物などの過充電防止剤との組み合わせにより、電池の設計上より好ましい過充電防止効果が期待できる場合もある。

これら過充電防止剤や過充電効果の調整剤は、その合計含有量が非水溶媒中に0.1~10重量%となるように添加されるのが好ましく、0.1~5重量%となるように添加されるのがより好ましい。

#### 【0040】

本発明に係るリチウム二次電池を構成する負極の材料としては、金属リチウム、種々のリチウム合金または、リチウムを吸蔵及び放出し得るリチウム以外の異種元素を含むものであれば特に限定されないが、リチウムを吸蔵及び放出し得るリチウム以外の異種元素を含むものが好ましい。その具体例としては、例えば様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や、人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素材料；金属酸化物材料；リチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物が挙げられる。

#### 【0041】

これらの内、炭素材料は、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理によって製造された人造黒鉛及び精製天然黒鉛、又はこれらの黒鉛にピッチを含む種々の表面処理を施したものである。これらの炭素材料は、学振法によるX線回折で求めた格子面(002)面のd値(層間距離)が0.335~0.34nmであるものが好ましく、より好ましくは0.335~0.337nmである。これら炭素材料は、灰分が1重量%以下であるものが好ましく、より好ましくは0.5重量%以下、最も好ましくは0.1重量%以下のものである。また学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)が30nm以上であることが好ましい。結晶子サイズ(Lc)は、50nm以上の方がより好ましく、100nm以上であるものが最も好ましい。また、メジアン径は、レーザー回折・散乱法によるメジアン径で、通常1μm以上、好ましくは3μm以上、より好ましくは5μm以上、更に好ましくは7μm以上であり、上限は通常100μm以下、好ましくは50μm以下、より好ましくは40μm以下、更に好ましくは30μm以下である。また、BET法比表面積は、0.5m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは0.6m<sup>2</sup>/g以上であり、通常25.0m<sup>2</sup>/g以下であり、好ましくは20.0m<sup>2</sup>/g以下、より好ましくは15.0m<sup>2</sup>/g以下、更に好ましくは10.0m<sup>2</sup>/g以下である。また、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において1580~1620cm<sup>-1</sup>の範囲にピークP<sub>A</sub>(ピーク強度I<sub>A</sub>)及び1350~1370cm<sup>-1</sup>の範囲のピークP<sub>B</sub>(ピーク強度I<sub>B</sub>)の強度比R=I<sub>B</sub>/I<sub>A</sub>が0~0.5であるものが好ましい。1580~1620cm<sup>-1</sup>の範囲のピークの半値幅は26cm<sup>-1</sup>以下であるものが好ましく、更には25cm<sup>-1</sup>以下がより好ましい。

#### 【0042】

またこれらの炭素材料に、リチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物を混合して用いることもできる。

リチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物としては、Ag、Zn、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Cu、Ni、Sr、Ba等の金属を含有する化合物が挙げられ、これら金属は単体、酸化物、リチウムとの合金などとして用いられる。本発明においては、Si、Sn、Ge及びAlから選ばれる元素を含有するものが好ましく、Si、Sn、Ge及びAlから選ばれる金属の酸化物、リチウム合金又はこれらと炭素材料との複合材料がより好ましい。

#### 【0043】

これらの負極材料は、単独で使用しても、2種類以上混合して用いても良い。これらの負極材料を用いて負極を製造する方法は特に限定されない。例えば、負極材料に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体の基板に塗布し、

10

20

30

40

50

乾燥することにより負極を製造することができる。また、該負極材料に結着剤や導電材などを加えたものをそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極としたり、蒸着・スパッタ・メッキ等の手法で集電体上に負極材料の薄膜形成をすることもできる。

#### 【0044】

電極製造の際に結着剤、増粘剤、導電材としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液などに対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、結着剤としてはポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等を挙げることができる。また増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、ガゼイン等が挙げられる。導電材としては、銅やニッケル等の金属材料、グラファイト、カーボンブラック等のような炭素材料が挙げられる。

10

#### 【0045】

負極用集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、これらの中で薄膜に加工しやすいという点と価格の点から銅箔が好ましい。

本発明に係るリチウム二次電池を構成する正極の材料としては、リチウムコバルト系複合酸化物、リチウムニッケル系複合酸化物、リチウムマンガン系複合酸化物等のリチウムとニッケル、コバルト及びマンガンから選ばれた遷移金属との複合酸化物、及びこれらの複合酸化物の遷移金属の一部を他の金属で置換した材料等のリチウムを吸蔵及び放出可能な材料を使用することができる。

20

#### 【0046】

正極の製造方法については、特に限定されず、上記の負極の製造方法に準じて製造することができる。また、その形状については、負極と同じく正極材料に必要な応じて結着剤、導電材、溶媒等を加えて混合後、集電体の基板に塗布してシート電極としたり、プレス成形を施してペレット電極とすることができる。

正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属またはその合金が用いられる。これらの中で、特にアルミニウムまたはその合金が軽量であるためエネルギー密度の点で望ましい。

30

#### 【0047】

本発明に係る非水系電解液二次電池に使用するセパレーターの材質や形状については、特に限定されない。但し、電解液に対して安定で、保液性の優れた材料の中から選ぶのが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シートまたは不織布等を用いるのが好ましい。

上述の負極、正極及び非水系電解液を用いて本発明に係る非水系電解液二次電池を製造する方法については、特に限定されず、通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。

#### 【0048】

また、電池の形状については特に限定されず、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダタイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダタイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が使用可能である。

40

#### 【0049】

##### 【実施例】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。

##### 〔1-シクロヘキシル-4-クロロベンゼンの製造例〕

ヨードベンゼンの代わりに、1-ヨード-4-クロロベンゼンを用いた以外は、J. Organometallic Chem., 118, 349 (1976)に記載のシクロヘキシルベンゼンの製造法に準じて行い、1-シクロヘキシル-4-クロロベンゼンを

50



得た。また、同様に、シクロペンチルブロミド、シクロヘプチルブロミド及び1-ヨード-4-フルオロベンゼンを用いる事で、1-シクロペンチル-4-クロロベンゼン、1-シクロヘプチル-4-クロロベンゼン、1-シクロペンチル-4-フルオロベンゼン、1-シクロヘキシル-4-フルオロベンゼン及び1-シクロヘプチル-4-フルオロベンゼンを得た。

#### 【0050】

##### (正極の作製)

正極活物質として $\text{LiCoO}_2$  (日本化学工業社製、C5) 85重量%にカーボンブラック (電気化学工業社製、商品名デンカブラック) 6重量%、ポリフッ化ビニリデン (呉羽化学社製、商品名KF-1000) 9重量%を加え混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散し、スラリー状としたものを正極集電体である厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径 $12.5\text{mm}$ の円盤状に打ち抜いて正極とした。

#### 【0051】

##### (負極の作成)

X線回折における格子面(002)面の $d$ 値が $0.336\text{nm}$ 、晶子サイズ( $L_c$ )が、 $264\text{nm}$ 、灰分が $0.04$ 重量%、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が $17\mu\text{m}$ 、BET法比表面積が $8.9\text{m}^2/\text{g}$ 、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析における $1580\sim 1620\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク $P_A$  (ピーク強度 $I_A$ )及び $1350\sim 1370\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク $P_B$  (ピーク強度 $I_B$ )の強度比 $R=I_B/I_A$ が $0.15$ 、 $1580\sim 1620\text{cm}^{-1}$ の範囲のピークの半値幅が $22.2\text{cm}^{-1}$ である人造黒鉛粉末 (ティムカル社製、商品名KS-44) 94重量%に蒸留水で分散させたスチレン-ブタジエンゴム (SBR) (日本ゼオン社製、商品名BM400B) を固形分で6重量%となるように加え、ディスペルザーで混合し、スラリー状としたものを負極集電体である厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径 $12.5\text{mm}$ の円盤状に打ち抜いて電極を作製し負極として用いた。

#### 【0052】

##### (コイン型セルの作製)

上記の正極および負極、各実施例および各比較例に記載の電解液を用いて、正極導電体を兼ねるステンレス鋼製の缶体に正極を収容し、その上に電解液を含浸させたポリエチレン製のセパレーターを二枚介して負極を載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガスケットを介してかしめて密封し、コイン型セルを作製した。

#### 【0053】

##### (コイン型セルの評価・観察)

$25^\circ\text{C}$ において、充電終止電圧 $4.2\text{V}$ 、放電終止電圧 $3.0\text{V}$ 、 $0.5\text{mA}$ 定電流で5サイクル充放電試験を行い、再度充電状態として $85^\circ\text{C}$ で72時間保存し、保存後の電池電圧を測定し、これを保存後電圧とした。 $4.2\text{V}$ 以下で、より $4.2\text{V}$ に近い方が好ましいことから、 $4.10\text{V}$ 以上をA、 $4.05\text{V}$ 以上 $4.10\text{V}$ 未満をB、 $4.00\text{V}$ 以上 $4.05\text{V}$ 未満をC、 $4.00\text{V}$ 未満をDと判定した。

#### 【0054】

また満充電状態から、さらに $5\text{mA}$ の充電電流を流して、通常の満充電時の容量を $100\%$ として、合計で $170\%$ 分の電気量が流れた所 (充電深度 $170\%$ ) まで過充電を行い、その時の電圧を測定した。 $4.2\text{V}$ 以上でより $4.2\text{V}$ に近い方が好ましいことから、 $4.50\text{V}$ 未満をA、 $4.50\text{V}$ 以上 $4.60\text{V}$ 未満をB、 $4.60\text{V}$ 以上 $4.70\text{V}$ 未満をC、 $4.70\text{V}$ 以上をDと判定した。

#### 【0055】

##### [実施例1]

エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを重量比で $1:1$ に混合した溶媒に乾燥アルゴン雰囲気下で十分に乾燥を行ったヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を溶質として1モル/リットルの割合で溶解し、更に1-シクロヘキシル-4-フルオロベンゼンを2重量%の割合で溶解し、さらに負極皮膜生成剤としてビニ

10

20

30

40

50

レンカーボネート (VC) を 2 重量 % の割合で溶解して電解液を調製し、上記の方法にてコイン型セルを作製し、初期充放電効率、保存特性、過充電特性に関し、評価を行なった。

【 0 0 5 6 】

〔実施例 2〕

1-シクロヘキシル-4-フルオロベンゼンの代わりに 1-クロロ-4-シクロヘキシルベンゼンを 2 重量 % の割合で溶解したこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型セルを作製し、評価を行なった。

【 0 0 5 7 】

〔実施例 3〕

1-シクロヘキシル-4-フルオロベンゼンの代わりに 1-シクロペンチル-4-フルオロベンゼンを 2 重量 % の割合で溶解したこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型セルを作製し、評価を行なった。

【 0 0 5 8 】

〔比較例 1〕

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを重量比で 1 : 1 に混合した溶媒に、LiPF<sub>6</sub> を 1 モル/リットルの割合で溶解し、更にビニレンカーボネートを電解液に対し 2 重量 % の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型セルを作製し、評価を行なった。

【 0 0 5 9 】

〔比較例 2〕

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを重量比で 1 : 1 に混合した溶媒に、LiPF<sub>6</sub> を 1 モル/リットルの割合で溶解し、更にビフェニルとビニレンカーボネートとを電解液に対しそれぞれ 2 重量 % の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型セルを作製し、評価を行なった。

【 0 0 6 0 】

〔比較例 3〕

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを重量比で 1 : 1 に混合した溶媒に、LiPF<sub>6</sub> を 1 モル/リットルの割合で溶解し、更にシクロヘキシルベンゼンとビニレンカーボネートとを電解液に対しそれぞれ 2 重量 % の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型セルを作製し、評価を行なった。

【 0 0 6 1 】

〔実施例 4〕

γ-ブチロラクトン (GBL) を溶媒として、LiPF<sub>6</sub> とテトラフルオロホウ酸リチウム (LiBF<sub>4</sub>) をそれぞれ 0.5 モル/リットルの割合で溶解し、更に 1-シクロヘキシル-4-フルオロベンゼンとビニレンカーボネートとをそれぞれ電解液に対し 2 重量 % の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型セルを作製し、評価を行なった。

【 0 0 6 2 】

〔比較例 4〕

γ-ブチロラクトンを溶媒として、LiPF<sub>6</sub> と LiBF<sub>4</sub> をそれぞれ 0.5 モル/リットルの割合で溶解し、更にビフェニルとビニレンカーボネートを電解液に対しそれぞれ 2 重量 % の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型セルを作製し、評価を行なった。

これらの評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 3 】

〔表 1〕

10

20

30

40

【表1】

	溶媒	溶質 (濃度)	ベンゼン化合物 (濃度)	その他の添加剤 (濃度)	保存後の 電圧(V)	判定	過充電後の 電圧(V)	判定	総合判定
実施例 1	EC/DEC (1:1)	LiPF <sub>6</sub> (1M/L)	1-シクロヘキシル-4- フルオロベンゼン (2 wt%)	VC (2 wt%)	4.10	A	4.49	A	A
実施例 2	EC/DEC (1:1)	LiPF <sub>6</sub> (1M/L)	1-クロロ-4-シクロヘ キシルベンゼン (2 wt%)	VC (2 wt%)	4.08	B	4.51	B	B
実施例 3	EC/DEC (1:1)	LiPF <sub>6</sub> (1M/L)	1-シクロヘキシル- 4-フルオロベンゼン (2 wt%)	VC (2 wt%)	4.12	A	4.54	B	B
比較例 1	EC/DEC (1:1)	LiPF <sub>6</sub> (1M/L)	—	VC (2 wt%)	4.15	A	5.01	D	D
比較例 2	EC/DEC (1:1)	LiPF <sub>6</sub> (1M/L)	—	ビフェニル, VC (各 2 wt%)	3.96	D	測定できず	—	—
比較例 3	EC/DEC (1:1)	LiPF <sub>6</sub> (1M/L)	—	シクロヘキシルベンゼン, VC (各 2 wt%)	4.04	C	4.42	A	C
実施例 4	G B L	LiPF <sub>6</sub> /LiBF <sub>4</sub> (各 0.5M/L)	1-シクロヘキシル-4- フルオロベンゼン (2 wt%)	VC (2 wt%)	4.06	B	4.43	A	B
比較例 4	G B L	LiPF <sub>6</sub> /LiBF <sub>4</sub> (各 0.5M/L)	—	ビフェニル, VC (各 2 wt%)	4.02	C	4.39	A	C

**【発明の効果】**

本発明に係る非水系電解液を用いた非水系電解液二次電池は、充放電効率が高く、容量維持特性に優れ、広い温度範囲における電池特性及び安全性に優れ、かつ高エネルギー密度である。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 4/58

Fターム(参考) 5H050 AA03 AA10 AA15 BA16 BA17 CA08 CA09 CB02 CB08 CB12  
CB29 FA02 HA02 HA10 HA13

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**